

Partial Translation of Japanese Patent Provisional Publication
No. 5-154353 A2

- (19) Japan Patent Office
- (12) Japanese patent provisional publication (A)
- (11) Japanese patent provisional publication No. 5-154353
- (43) Date of Publication: June 22, 1993
- (21) Patent Application No. 3-320534
- (22) Filing date: December 4, 1991
- (72) Inventor: Iwao MOCHIDA, Tetsuo AOYAMA and Hideki HUKUDA
- (71) Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(54) [Title of the invention] Method for removing
nitrogen oxides

(57)[Abstract]

[Purpose] The present invention relates to a method for
decomposition and removal of nitrogen oxides.

[Constitution] A reductant is added to exhaust gas
containing nitrogen oxides, and the nitrogen oxides are reduced
and removed in the presence of a specific active carbon material
containing 1 to 5 wt% of nitrogen, 3 to 30 wt% of oxygen and
40 to 95 wt% of carbon and having an average maximum radius of
15 to 30 Angstrom and at least 50 vol.% of effective mesopores
relative to the total volume.

[Means for solving the problem] The present inventors
have conducted various intensive studies to solve the problems
in the above-mentioned background arts, and found that an active
carbon material obtained by carbonization and activation of a
protein and a protein-containing sludge or a waste material has
superior high activity as a catalyst for reducing nitrogen
oxides to allow making the nitrogen oxides pollution-free, and
especially that it has high activity even it is in the low
temperature region near the ordinary temperature, which
resulted in the completion of the present invention. Namely,
the present invention is a method for removing nitrogen oxides
from exhaust gas, characterized in that the nitrogen oxides are
reduced and removed in the presence of a catalyst containing
1 to 5 wt% of nitrogen, 3 to 30 wt% of oxygen and 40 to 95 wt%
of carbon and having an average maximum radius of 15 to 30
Angstrom and at least 50 vol.% of effective mesopores relative
to the total volume and in the co-existence of a reductant.

[0013] The activity of the catalyst consisting of the
active carbon material according to the present invention,
which uses a protein, a protein-containing sludge or a waste
material as a raw material, can be further improved by,
carbonization, activation and the subsequent acid treatment and

heat-treatment. The acid used for the acid treatment is generally an inorganic acid such as sulfuric acid, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and the like, and is used as an aqueous solution of about 5 to 50 wt%. The acid treatment is carried out at the ordinary temperature to 100°C for several minutes to several hours. After the acid treatment, washing with water is carried out and then heat-treatment is carried out. During the heat-treatment, the heating is carried out under the atmosphere of inert gas such as nitrogen, helium, argon, carbon dioxide and the like, or reductive gas such as hydrogen, ammonia, carbon monoxide and the like, at 400 to 1100°C, preferably 500 to 1000°C, for several minutes to several hours.

[0014] During the above-mentioned acid treatment for the present invention, the microstructure of the portion in which impurity components have been removed by removing impurity components from the catalyst and the subsequent heat-treatment, can be grown, developed or matured. By this acid treatment and the subsequent heat-treatment, the reduction and denitrification activities can be improved compared to those prior to the acid treatment.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-154353

(43)Date of publication of application : 22.06.1993

(51)Int.Cl.

B01D 53/36

B01D 53/36

B01J 35/10

C01B 31/08

(21)Application number : 03-320534

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 04.12.1991

(72)Inventor : MOCHIDA ISAO
AOYAMA TETSUO
FUKUDA HIDEKI**(54) METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To conduct the selective reduction removal of nitrogen oxides effectively in a short time and in a lower temperature range by employing a catalyst comprising an active carbon material having a high activity in a lower temperature range.

CONSTITUTION: An active carbon material used as a catalyst contains 1-5wt.% of nitrogen, 3-30wt.% of oxygen, and 40-95wt.% of carbon and has an average maximum radius of 15-30 μ m; and an effective mesopore ratio of 50vol.%, of the total volume. The catalyst is prepared through the carbonization of a raw material protein-contained sludge by heating at a temperature of 150-600° C and introducing air, nitrogen, and carbon dioxide. The subsequent activation treatment is carried out by heating at 700-1100° C in an atmosphere mainly of steam, carbon dioxide and oxygen. The product, after an additional acid treatment with an inorganic acid such as sulfuric acid, is heat-treated at 400-1100° C in an atmosphere of a reducing gas like hydrogen, etc. The catalyst thereby produced has a high activity, especially in a lower temperature range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3279330

[Date of registration] 22.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-154353

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 2 F	9042-4D		
	1 0 1 Z	9042-4D		
B 0 1 J 35/10	3 0 1 F	8516-4G		
C 0 1 B 31/08	A	7003-4G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-320534

(22)出願日 平成3年(1991)12月4日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 持田 勲

福岡県福岡市東区香椎2-28-10

(72)発明者 青山 哲男

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 福田 秀樹

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(54)【発明の名称】 窒素酸化物の除去方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は窒素酸化物を分解除去する方法に関する。

【構成】 窒素酸化物を含有する排ガスに還元剤を加え、窒素1～5重量%、酸素3～30重量%、炭素40～95重量%を含有し、かつ平均細孔半径15～30Å、有孔メソポアが全容積当たり少なくとも50容積%を占める特定の活性炭素材料の存在下に窒素酸化物を還元除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の窒素酸化物を還元剤の共存下、窒素1～5重量%、酸素3～30重量%、炭素40～95重量%を含有し、かつ平均最高半径が15～30Åであり、有孔メソポアが全容積当たり少なくとも50容積%を占める活性炭素材料の存在下に処理することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【請求項2】 活性炭素材料が、蛋白質または蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質を、成形または成形することなく150～600℃で炭化処理し、次いで700～1100℃で水蒸気、炭酸ガス、酸素を主体とするガス雰囲気下で賦活処理を行って得られる活性炭素材料である請求項1項記載の除去方法。

【請求項3】 活性炭素材料が、蛋白質または蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質を、成形または成形することなく150～600℃で炭化処理し、次いで700～1100℃で水蒸気、炭酸ガス、酸素を主体とするガス雰囲気下で賦活処理を行った後、次いで酸処理し、不活性ガスまたは還元性ガスの雰囲気下で400～1100℃で加熱処理して得られる活性炭素材料である請求項第1項記載の除去方法。

【請求項4】 窒素酸化物の除去温度が、10℃～300℃である請求項1項記載の除去方法。

【請求項5】 還元剤がアンモニアである請求項1項記載の除去方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種燃焼排ガス、あるいはボイラー、プラント等から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物の除去に関し、窒素酸化物を含有する排ガスに還元剤を加えて、選択的に還元除去する方法において優れた活性性能、特に低温領域において十分な高活性を有する活性炭素材料からなる触媒の存在下に窒素酸化物を除去する方法に関する。

【0001】

【従来の技術】 各種の燃焼排ガス、あるいは工場のボイラー、プラント等から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物は光化学スモッグ、酸性雨の原因となるなど、環境保全の面からも窒素酸化物の排出規制が強く望まれている。従来、排ガス中の窒素酸化物を除去する方法としては、窒素酸化物を含む排ガスをアンモニア共存下に触媒上で窒素酸化物を窒素と水とに選択的に還元し無公害する方法が主流である。この方法における触媒は、たとえば(1)比表面積の大きな活性化チタンを担体とし、これに金属酸化物を担持した触媒。(特開昭50-51966)、(2)金属イオンを置換したゼオライト触媒。(特開昭50-59283)、(3)活性炭を主成分とした触媒(特開平1-242410)等が良く知られている。上記の(1)および(2)の触媒は、処理温度が高いため排ガス処理設備の中で比較的上流側に設

備しなければならない。さらには、窒素酸化物の除去を必要とする排ガスには、200～450℃と相対的に温度の高い排ガスもあれば、100℃前後と相対的に低温の排ガスもある。従来、後者のような低温の排ガスを処理するには、まず被処理ガスを200℃以上に昇温して、脱硝触媒の存在下に還元剤を共存させて還元を行っていた。しかし、低温排ガスを処理するために上記の高温状態にするには、エネルギーコストの面からも無駄が大きい。また触媒が高価である等の問題点を有している。(3)の触媒は、(1)、(2)の触媒に比較して、低温領域で処理できる利点はあるが、この活性触媒は、使用に先立ちアンモニアや酸素で処理したり、硫酸あるいは硫黄酸化物で処理するなど、煩雑な操作が必要であり、これらの処理を行わない場合は、触媒の活性は著しく低い等の欠点を有している。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記のような従来方法に認められる種々の問題点を解決し、従来の活性炭触媒におけるような前処理操作を必要とせず、かつ金属系触媒に比較して低温領域で、還元剤(アンモニア)の共存下、排ガス中の窒素酸化物を選択的に還元し、無公害化する窒素酸化物の除去方法を提供することを目的とするものである。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記した従来技術に見られる種々の問題を解決すべく多角的に鋭意検討を行った結果、蛋白質、蛋白質を含有する汚泥もしくは廃棄物質を炭化、賦活処理して得られる活性炭素材料が、窒素酸化物を還元し無公害化する触媒として優れた高活性を示し、特に常温付近の低温領域においてでも高活性であることを見出し、本発明を為した。すなわち、本発明は排ガス中の窒素酸化物を還元剤の共存下、窒素1～5重量%、酸素3～30重量%、炭素40～95重量%を含有し、かつ平均細孔半径が15～30Åであり、有孔メソポアが全容積当たり少なくとも50容積%を占める活性炭素材料からなる触媒の存在下に還元除去することを特徴とする窒素酸化物の除去方法である。

【0004】 本発明の方法の特徴は特定な活性炭素材料からなる触媒を使用し、アンモニアの共存下で窒素酸化物の還元除去を行なうことにある。本発明の方法において窒素酸化物除去温度は、10～300℃の広い温度範囲が適用できるが、通常25～250℃が好ましい。本発明の方法における触媒は50℃以下の常温付近の低温領域においても高活性な還元脱硝能を有しており、低温領域においても窒素酸化物除去が可能である。その上本発明に使用される触媒は、使用に際して従来の活性炭のように活性炭素材料に格別な前処理を行う必要がない等の利点もある。

【0005】 本発明に使用される活性炭素材料からなる

触媒は、蛋白質、蛋白質を含有する汚泥もしくは廃棄物質を炭化、賦活処理して得られる窒素酸化物の還元脱硝に有効な活性を示すには、活性炭素材料に窒素が1～5重量%含有していることが重要であり、窒素の含有量が上記範囲外である場合、特に1重量%よりも少ない場合は窒素酸化物の還元脱硝活性が著しく低下し不都合である。

【0006】本発明に使用される活性炭素材料の酸素含有量、炭素含有量も上記した範囲内にいることが望ましく、上記の範囲外では、窒素酸化物の還元脱硝活性の低下が認められ、本発明の所期の目的を十分に発揮することができず好ましくない。本発明に使用される活性炭素材料からなる触媒は、炭化、賦活処理を行った段階では酸素含有量及び炭素含有量はそれぞれ5～30重量%、40～90重量%である。この状態の活性炭素材料でも窒素酸化物の還元脱硝用触媒として十分に高活性であるが、上記の賦活処理を行なったのち、次いで酸処理を行ない加熱処理することにより、酸素含有量および炭素含有量をそれぞれ3～10重量%、70～95重量%とすることができ、さらに高活性化される。例えば、窒素酸化物が高濃度である場合、あるいは反応容器を特に小さくする場合等に適用し窒素酸化物を速やかに還元除去するのに好適である。従って、処理対象とする排ガスの状態により、本発明の活性炭素材料からなる触媒を適宜選択することにより効果的な還元脱硝を行うことができる。

【0007】また、本発明の触媒は上記の通り平均細孔半径が15～30Åを有するものであるが、この平均細孔半径が15Åよりも小さい場合、および30Åよりも大きい場合は、窒素酸化物の還元脱硝能力が低く望ましくなく、上記した範囲内にいることが好ましい。

【0008】さらに本発明における活性炭素材料からなる触媒は有孔メソポアが全容積当り少なくとも50容積%を占める。そしてこのメソポアは、上記の賦活処理を行なった後、次いで酸処理を行ない加熱処理することによりさらに高めることができ、全容積当り少なくとも60容積%を占めるものとなる。このような細孔を有する活性炭素材料は窒素酸化物の還元脱硝に効果的である。本発明の触媒においては、その比表面積は格別限定されないが、好ましくは300～1500平方メートル/gの範囲であることが本発明の目的を達成する上で好適である。なお、本発明において触媒の平均細孔半径および比表面積ならびに有効メソポアは、オートソープ測定器（湯浅アイオニクス社製）を使用して窒素ガスの吸着法により求めた。

【0009】本発明の活性炭素材料からなる触媒は、蛋白質、蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質を炭化、賦活処理して得られる活性炭素材料からなるものであるが、このような触媒の製造に用いられる蛋白質、蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質としては、パン酵母、クロレラなど

の酵母類；細菌、藻類、ビール酵母醗酵菌体、医薬品醗酵酵母菌体、アミノ酸醗酵粘等の微生物蛋白質；工場廃液処理、糞尿処理、家庭排水処理などの生物活性汚泥の余剰汚泥等があげられる。その他に、魚類、獣肉、獣血などの動物性蛋白質；大豆、脂肪大豆などの豆類、小麦胚芽、米胚芽などの植物性蛋白質等も使用できる。これらのうち、酵母類、細菌、藻類、醗酵菌体などの微生物蛋白質あるいは生物活性汚泥の余剰汚泥などが取扱、入手の点から望ましいものである。本発明にかかる活性炭素材料からなる触媒は、上記のような蛋白質、蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質を原料とするものであるから安価に製造することができる。

【0010】本発明に使用される活性炭素材料からなる触媒は、使用に際しては、粉末または成形品いずれでも使用することができ、それぞれの用途、使用箇所、使用状況等により適宜選択される。本発明における活性炭素材料からなる触媒を成形品として使用するには、原料の蛋白質または蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質を成形した後、炭化处理し、次いで賦活処理すればよい。成形する際には必要に応じて粘結剤を使用することができる。この粘結剤としては、たとえば、タールピッチ、リグニン、糖蜜、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース（CMC）、合成樹脂、ポリビニルアルコール、デンプン等の有機質系粘結剤、スメクタイト、水ガラス等の無機質系粘結剤などが例示される。これらの粘結剤は、成形できる程度に使用すればよく、原料に対して通常0.05～2重量%程度が使用される。

【0011】本発明における活性炭素材料からなる触媒を製造する際の炭化处理は、主として原料の蛋白質、蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質中に含有する非炭素成分を除去し、もしくは減少させ、次いで行なわれる賦活処理に適した材料とする工程である。この炭化处理は、通常150～600℃で、好ましくは200～500℃の温度で、空気、窒素、炭酸ガスあるいはこれらの混合ガスを導入しながら数分から数時間行なわれる。この炭化处理の際に原料の蛋白質、蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質の粉末、あるいは成形物が融着あるいは溶着すると所望する微細な細孔を形成することが困難となり、次いで実施される賦活処理にも悪影響を与え、良好な特性を持つ活性炭素材料を得ることができず好ましくない。この融着あるいは溶着を防止するために、原料に少量の鉄化合物を添加することが好ましい。この鉄化合物は、融着あるいは溶着を防止する以外に炭化处理時の操作性を良好にし、均一な炭化处理を行うことができる。このような目的に使用される鉄化合物としては、たとえば硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウム、硝酸第二鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、りん酸第一鉄、りん酸第二鉄、炭酸第一鉄、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、けい酸第一鉄、硫化第一鉄、硫化第二鉄等の無機系の鉄化合物あるいはその塩；クエン

酸第二鉄、クエン酸第二鉄アンモニウム、シュウ酸第一鉄、シュウ酸第二鉄アンモニウムなどの有機酸の鉄化合物あるいはその塩等を挙げることができる。これらの鉄化合物は、原料に対して1~20重量%程度添加される。

【0012】上記の炭化処理に次いで実施される賦活処理は、炭化処理で生成した細孔構造をより微細構造に成長ないし発達、あるいは熱成させる工程であり、水蒸気、炭酸ガス、酸素を主体とするガス雰囲気中で、一般には700~1100℃、好ましくは800~1000℃で数分ないし数時間実施される。本発明の活性炭素材料からなる触媒を製造するに当たって、炭化処理、賦活処理は内熱式または外熱式のロータリーキルンまたは管状炉、連続式多段炉等を用いて実施される。

【0013】蛋白質、蛋白質を含有する汚泥もしくは廃棄物質を原料とする本発明における活性炭素材料からなる触媒は、炭化、賦活後次いでさらに酸処理した後、加熱処理することにより活性をより向上させることができる。この酸処理に使用される酸は、通常、硫酸、塩酸、フッ酸等の無機酸であり、これらは5~50重量%程度の水溶液で使用される。酸処理は常温~100℃で数分から数時間実施される。酸処理を行なった後、水洗を行ない次いで加熱処理を行なう。この加熱処理は窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガス、水素、アンモニア、一酸化炭素などの還元性ガス雰囲気下で400~1100℃で、好ましくは500~1000℃

(入口NO濃度-出口NO濃度)

脱硝率(%) = $\frac{\text{入口NO濃度} - \text{出口NO濃度}}{\text{入口NO濃度}} \times 100$

入口NO濃度

【0019】

【実施例】

(本発明に使用される活性炭素材料の製造)

実施例 1

微生物廃菌体(メタノール資化性廃菌体)1000部(重量部 以下同じ)、硝酸第二鉄200部、ポリビニルアルコール20部および水1000部をニーダーで十分混練し、造粒して成形体とした。この成形体を250~500℃で3時間、空気を導入しながら炭化処理を行い、次いで水蒸気存在下に1000℃で2時間賦活処理を行い、256部の活性炭素材料(本発明触媒)を得た。これは窒素含有量が2.3重量%、酸素含有量が22.8重量%、炭素含有量が48.2重量%で平均細孔半径が2.1Åであり、ポア全容積当たりメソポアは約55%を占めた。

【0020】実施例 2

化学工場の生物活性汚泥装置で発生する余剰汚泥の乾燥物1000部に水600部を加え、ニーダーで十分に混練し、造粒して成形体とした。この成形体を200~500℃で、窒素ガス雰囲気下に2時間炭化処理を行い、次いで水蒸気/炭酸ガス=1(容積比)の混合ガス中、

*℃で数分から数時間加熱を行なわれる。

【0014】本発明において上記の酸処理は、触媒中の不純物成分を除去し、加熱処理することにより不純物成分が除去された部分の微細構造をより成長あるいは発達、熱成される。この酸処理後次いで加熱処理することにより酸処理前と比較し、還元脱硝活性がより向上される。

【0015】このようにして得られる本発明に使用される活性炭素材料からなる触媒は、従来の活性炭のように還元脱硝に適用するに先立ち、前処理することを必要とせずそのまま使用することができる。

【0016】本発明に適用されるガスは、各種燃焼排ガス、あるいはボイラー、プラント等から排出される排ガス等であるが、このようなガスに限定される訳ではなく、窒素酸化物を含有するガスであれば、何れも適用できる。また本発明に適用される排ガス中に酸素、あるいは水蒸気を含有していても何ら差し支えなく実施することができ、ガスの組成については特に限定されるものではない。

【0017】また、本発明の方法で触媒と接触させる際のガス量としては、SV値(h⁻¹)、すなわちガス量(Nl/h)を触媒の容量で除した値が50~30000h⁻¹であり、好ましくは100~20000h⁻¹である。なお、実施例の脱硝率は次の様に算出した。

【0018】

30 800℃で1時間賦活処理を行い、221部の活性炭素材料(本発明触媒)を得た。得られた触媒は窒素含有量が2.7重量%、酸素含有量が8.8重量%、炭素含有量が77.9重量%で平均細孔半径が2.6Åであり、全容積当たりメソポアは約68%を占めた。

【0021】実施例 3

実施例1と同様の原料(微生物廃菌体)を実施例1と同様に炭化、賦活処理した後、次いで30重量%塩酸水溶液を使用し、90℃で2時間加熱した。その後水洗を行いさらに800℃で1時間、炭酸ガス雰囲気下で加熱を行い202部の活性炭素材料(本発明触媒)を得た。これは窒素含有量が3.2重量%、酸素含有量が8.2重量%、炭素含有量が81.6重量%で平均細孔半径が1.9Åで、全容積当たりメソポアは約61%を占めた。

【0022】実施例 4

実施例2と同様の原料(生物活性汚泥)を実施例2と同様に炭化、賦活処理した後、50重量%硫酸水溶液で60℃、5時間加熱処理した。次いで水洗を行い900℃で1時間水素ガス雰囲気下で加熱処理し、189部の活性炭素材料(本発明触媒)を得た。これは窒素含有量4.1重量%、酸素含有量7.6重量%、炭素含有量8

50

3. 2重量%であり、平均細孔半径は26Åで、全容積当たりのメソポアは約73%を占めた。

【0023】(窒素酸化物の還元除去)

実施例 5

実施例1で得られた触媒を0.5~1.0mmに破碎し、直径10mmのガラス反応管に10ml充填した。試験ガスとして、ボイラー燃焼排ガスと組成の近いモデルガスを調合して用いた。このモデルガス組成は以下の通りである。NO:500ppm、NH₃:500ppm、O₂:5%、N₂:94.9%、さらに相対湿度0%のガスを200℃でSV=1000h⁻¹の条件で反応管に通した。この時の脱硝率は、91.4%であった。

【0024】実施例 6

実施例2で得られた触媒を使用し、実施例5と同一ガス組成を、同一条件で試験を行なった。この時の脱硝率は、100.0%であった。

【0025】実施例 7

実施例3で得た触媒を使用し、SV=4000h⁻¹とした以外は実施例5における同様のガス組成で試験を行なった。この時の脱硝率は、90.0%であった。上記の触媒の代わりに実施例4で得られた触媒を使用した場合には、脱硝率は98.8%であった。

【0026】比較例 1

市販の活性炭ダイヤソープG(三菱化成株式会社製)を使用し、実施例5と同一ガス組成、同一条件で試験を行なった。この時の脱硝率は、1.3%に過ぎなかった。なお、使用した活性炭ダイヤソープGは窒素含有量が、0.5重量%、酸素含有量が5.8重量%、炭素含有量が90.8重量%であり、平均細孔半径は13Åで全容積当たりのメソポアは約15%を占めるものであった。

【0027】実施例 8

実施例3で得られた触媒を使用し、反応温度を25℃とした以外は実施例5と同一ガス組成、同一条件にて試験を行なった。この時の脱硝率は98.5%であった。

【0028】実施例 9

実施例4で得られた触媒を使用し、SV=4000h⁻¹

とした以外は実施例8と同一条件で試験を行なった。この時の脱硝率は100.0%であった。

【0029】実施例 10

実施例2で得られた触媒を0.5~1.0mmに破碎し、直径10mmのガラス反応管に10ml充填した。試験ガスとして、ボイラー燃焼排ガスと組成の近いモデル調合ガスを用いた。ガス組成は、以下の通りである。NO:1000ppm、NH₃:1000ppm、O₂:5%、N₂:94.8%、さらに相対湿度0%のガスを200℃でSV=1000h⁻¹の条件で反応管に通した。この時の脱硝率は93.1%であった。

【0030】実施例 11

実施例3で得られた触媒を使用し、SV=4000h⁻¹とした以外は実施例10と同一条件で試験を行なった。この時の脱硝率は、89.3%であった。また、反応温度を25℃として上記と同一条件にして試験を行なった。この時の脱硝率は95.2%であった。

【0031】実施例 12

実施例2で得られた触媒を0.5~1.0mmに破碎し、直径10mmのガラス反応管に10ml充填した。試験ガスとして、ボイラー燃焼排ガスと組成の近いモデル調合ガスを用いた。ガス組成は、以下の通りである。NO:500ppm、NH₃:500ppm、O₂:5%、N₂:94.9%、さらに相対湿度60%になるガスを200℃でSV=1000h⁻¹の条件で反応管に通した。この時の脱硝率は98.1%であった。

【0032】

【発明の効果】本発明は上記したような特定の活性炭素材料からなる触媒を使用することにより、窒素酸化物の選択的還元除去を短時間に極めて効果的に除去することができる。しかも本発明に使用される活性炭素材料からなる触媒は優れた活性性能、特に低温領域において十分な高活性を有しており、従来の活性炭を使用する場合に比し充分低温で処理操作を行うことができる等工業的に極めて意義のある方法である。